

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-40972

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 53/02		9450-4H		
B 0 1 D 61/02	5 0 0	9538-4D		
C 0 7 C 51/43		9450-4H		
53/08		9450-4H		
53/122		9450-4H		

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-65628

(22) 出願日 平成7年(1995)3月24日

(31) 優先権主張番号 08/224, 601

(32) 優先日 1994年4月7日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390040327

グリッツ・インコーポレイテッド

GLITSHC, INCORPORATE  
Dアメリカ合衆国テキサス州75212, ダラス,  
シングルトン・プールバート・4900

(72) 発明者 ランダ・ダブリュー・ウィッチャリー

アメリカ合衆国モンタナ州59714, ベルグ  
レード, スプリングヒル・コミュニティ  
ー・ロード・6933

(74) 代理人 弁理士 兼坂 眞 (外1名)

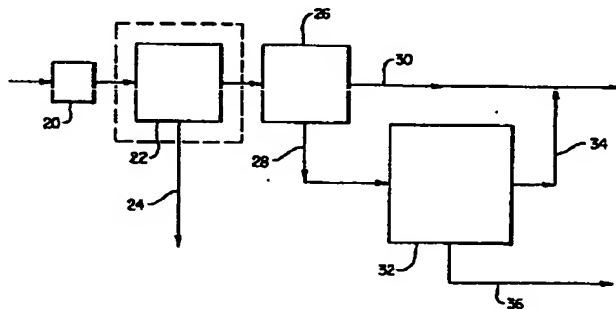
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希薄溶液からカルボン酸を回収するための方法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 低濃度の酸を有する希薄カルボン酸流から、含まれるカルボン酸をより経済的に回収するための方法及び装置を提供すること。

【構成】 約10重量%未満の酸濃度を有するカルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法であって、該方法は、前記希薄酸溶液を膜分離器に通し、それにより実質的に酸を含まない水溶性の浸透物と、前記希薄酸溶液の最初の濃度よりも濃縮された酸濃度を有する水溶性保持物とを生成する工程と、前記保持物を酸分離工程において処理し、それにより更に濃縮された酸溶液と実質的に酸を含まない抽残物とを生成する工程と、前記更に濃縮された酸溶液から酸を回収する工程とを含むカルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法であって、該希薄酸溶液は約10重量%未満の酸濃度を有し、該方法は、前記希薄酸溶液を膜分離器に通し、それにより実質的に酸を含まない水溶性の浸透物と、前記希薄酸溶液の最初の濃度よりも濃縮された酸濃度を有する水溶性保持物（リテンテート）とを生成する工程と、前記保持物を酸分離工程において処理し、それにより更に濃縮された酸溶液と実質的に酸を含まない抽残物とを生成する工程と、前記更に濃縮された酸溶液から酸を回収する工程とを含むカルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、逆浸透膜装置を他の酸回収技術と組み合わせて使用することにより、カルボン酸の希薄溶液からカルボン酸を回収するための方法及びその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 多くの産業上重要な処理によって、希薄な濃度のカルボン酸の流れが生成される。経済的な考慮及び環境への関心から、かような流れからカルボン酸を回収して、再使用、販売、又は最も経済的な態様で廃棄することが望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 経験的に、水溶性流中の希薄な濃度つまり約15重量%未満のカルボン酸は、高沸点抽剤を使用した液-液抽出処理を用いることにより、最も経済的に除去、回収されることがわかっている。処理に付される流れのうちカルボン酸が約3重量%未満である場合には、このような液-液抽出処理では経済的に酸を回収することは困難となるが、それにもかかわらず、環境的観点からみるとこのような流れを処理することはしばしば必要である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、低濃度の酸を有する希薄カルボン酸流を予備濃縮し、次いでかように生成された比較的より濃縮された流れを液-液抽出等によって更に処理し、含まれるカルボン酸をより経済的に回収するための方法及び装置が提供される。

【0005】 本発明によれば、約10重量%未満の濃度の酸を有する希薄カルボン酸水溶性流を、第一処理工程である膜分離、好ましくは逆浸透膜装置における逆浸透分離に付して、実質的に出発濃度より高い酸濃度、大抵の場合約10重量%を有するより濃縮されたカルボン酸中間流を生成し、次にこの中間流を更に分離工程、好ましくは液-液抽出に付して、抽出物を生成し、この抽出物を任意の工程として酸分離工程、好ましくは蒸留に更

に付して、精製濃縮されたカルボン酸生成物流を回収することが効率的且つ効果的な回収方法であることが発見された。液-液抽出工程において使用する抽出剤としては、高沸点材料、例えばシェレックス(Sherex)のアドゲン(Adogen 登録商標)、ロームアンドハース(Rohm & Haas)のアンバーライト(Amberlite 登録商標)、ヘキスト(Hoechst)のホステレックス(Hosterex 登録商標)等の商標で販売される第二級及び第三級アミン、又はサイテックインダストリーズ(Cytex Industries)のシアネックス(Cyanex 登録商標)の商標で販売されるアルキルフォスフィン酸化物が好ましい。膜分離処理に続いて用いられる液-液抽出以外の分離処理としては、抽出蒸留、共沸蒸留、及び古典蒸留が挙げられる。

【0006】 より詳細には、本発明は、約10重量%未満の酸濃度を有するカルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法及び装置を意図する。本方法は、希薄酸溶液を膜分離器に通し、それにより実質的に酸を含まない水溶性浸透物と、約10重量%を超える酸濃度を有する水溶性保持物（リテンテート）とを生成することを含む。保持物を次に酸用液体抽出剤と接触させ、酸過剰な抽出物と実質的に酸を含まない抽残物とを生成する。次に酸過剰な抽出物からカルボン酸を回収する。本発明の方法は、カルボン酸が蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸及びこれらの混合物からなる群のものである場合、特に有効である。より一般的に言うと、本発明は1から7炭素原子、好ましくは2から4炭素原子を有するカルボン酸を回収するのに有用である。本発明の好ましい態様において、カルボン酸は蒸留工程で酸過剰抽出物から回収される。

【0007】 本発明の更に好ましい態様においては、カルボン酸の希薄水溶性溶液は、逆浸透分離に付される前に、不純物、例えば芳香族カルボン酸、金属イオン、遊離金属粒子、有機又は無機塩、5以上の炭素原子を有する直鎖カルボン酸、及び糖、並びに他の同様な不純物を除去するために、予備処理工程に付される。不純物除去工程は、フィルタレーション、マイクロフィルタレーション、ウルトラフィルタレーション、ナノフィルタレーション、又はこれらの工程のうち2つ以上の組合せによって実施してもよい。更に本発明によれば、使用される膜分離器では、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリアミド、セルロースエステル、トリアセチルセルロース、尿酸ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリピペリアザミド、ポリフラン、酢酸酪酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリエチレンイミン、及びこれらのいずれかの薄膜複合体等の材料で形成される半透膜を使用してもよい。

【0008】 以下に本発明の態様を列挙する。

【0009】 1. カルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法であって、該希薄酸溶液は約10重量%未満の酸濃度を有し、該方法は、前記希薄

酸溶液を膜分離器に通し、それにより実質的に酸を含まない水溶性の浸透物と、前記希薄酸溶液の最初の濃度よりも濃縮された酸濃度を有する水溶性保持物とを生成する工程と、前記保持物を酸分離工程において処理し、それにより更に濃縮された酸溶液と実質的に酸を含まない抽残物とを生成する工程と、前記更に濃縮された酸溶液から酸を回収する工程とを含むカルボン酸の希薄水溶性溶液からカルボン酸を回収するための方法。

【0010】2. 前記膜分離器が逆浸透膜分離器である上記1に記載の方法。

【0011】3. 前記水溶性保持物が約10重量%より高い酸濃度を有する上記1に記載の方法。

【0012】4. 前記酸分離工程が、前記保持物を酸のための液体抽出剤と接触させ、それにより酸過剰抽出物と実質的に酸を含まない抽残物とを生成する工程と、前記酸過剰抽出物から酸を回収する工程とを含む上記1に記載の方法。

【0013】5. 前記酸分離工程が抽出蒸留を含む上記1に記載の方法。

【0014】6. 前記酸分離工程が古典蒸留を含む上記1に記載の方法。

【0015】7. 前記カルボン酸が、1から7の炭素原子を有する酸及びその混合物からなる群からのものである上記1に記載の方法。

【0016】8. 前記酸が2から4の炭素原子を有する酸及びはその混合物からなる群からのものである上記7に記載の方法。

【0017】9. 酸を蒸留によって前記酸過剰抽出物から回収する上記4に記載の方法。

【0018】10. カルボン酸の前記希薄水溶性溶液が、芳香族カルボン酸、金属イオン、遊離金属粒子、有機又は無機塩、5より多い炭素原子を有する直鎖カルボン酸、及び糖類からなる群からの一つ以上の不純物を含み、前記希薄水溶性溶液が逆浸透分離器を通過する前に、前記不純物がそこから除去される上記1に記載の方法。

【0019】11. 前記不純物が、フィルタレーション、マイクロフィルタレーション、ウルトラフィルタレーション、ナノフィルタレーション、又はこれらの工程の二つ以上の組合せによって前記希薄水溶性カルボン酸溶液から除去される上記10に記載の方法。

【0020】12. 前記逆浸透分離器が、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリアミド、セルロースエステル、トリアセチルセルロース、尿酸ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ポリピペリアザミド、ポリフラン、酢酸酪酸セルロース、芳香族ポリアミド、ポリエチレンイミン、及びこれらの薄膜複合物からなる群より選択される材料から形成される半透膜を使用する上記2に記載の方法。

【0021】

【実施例】図面を参照して、処理流は一般に装置の中を左から右へと流れる。本発明を実施するための装置は、予備処理区域20を含み、この区域は一段又は多段のフィルタレーション、マイクロフィルタレーション、ウルトラフィルタレーション、又はナノフィルタレーション装置、又はこれらの装置の組合せであってもよい。処理されるべき流れが十分に清浄であれば、予備処理工程つまり段階20は削除してもよい。

【0022】好ましくは、本発明の方法では、更に別の予備処理段階22、好ましくはナノフィルタレーション段階が用いられる。ナノフィルタレーション工程からの出力流の一つ、つまりフィルター濃縮物は、重不純物の濃縮流を含み、この流れは既知の態様で装置から除去され、回収設備に送られるかまたは別の方法で廃棄される。図面には、管24を通してこのような除去が行われることが示される。

【0023】本発明の好ましい操作の次の段階は、膜分離器段階26である。この装置は、大半のカルボン酸を透過せず、水を透過する性質を有する半透膜を含む。逆浸透段階26からの出力流は、保持物流28と浸透物流30とを含む。

【0024】浸透物流30は実質的に純粋な水で、廃棄に回されるか又はこの処理が実施されるプラント内で再使用される。所望であれば、段階26と同様の、またはその一部を形成する追加の逆浸透段階に浸透物を通し、浸透物流中に残存するカルボン酸の回収を強化してもよい。同様に、保持物流28中を通過する保持物を追加の逆浸透処理に付し、保持物流中により高濃度のカルボン酸を生じさせ、浸透物支流を生成してもよく、この浸透物支流は浸透物流30と合流させても、別個に廃棄しても、または本発明の工程が実施されるプラント内において使用するために別個に返却してもよい。

【0025】管28中を通る保持物は、次に抽出-回収-精製段階32の液-液抽出処理に付され、この処理の結果として生じる抽残物は管34を通して装置を出る。

【0026】抽残物は実質的に純粋な水で、廃棄又は本発明が実施されるプラントにおいて再使用してもよい。酸過剰抽出物は、蒸留または他の回収及び精製の、所望があれば多段階を含む方法によって分離されてもよい。このような処理によって最終的に精製された酸が生成され、これは管36を通して本発明の装置を出る。

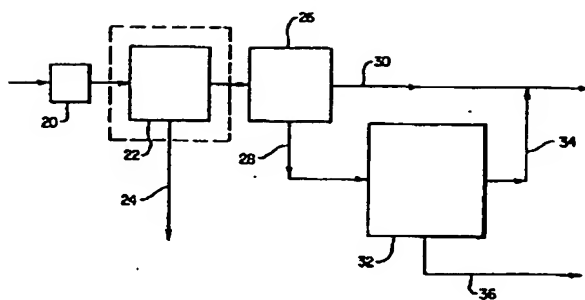
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の好ましい方法のための流れ図をブロック図の形式で示す。

【符号の説明】

- 20 予備処理区域
- 22 予備処理
- 26 膜分離段階
- 32 抽出-回収-精製段階

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 C 53/124

識別記号

庁内整理番号

9450-4H

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 ジョセフ・シー・ジェントリー  
アメリカ合衆国テキサス州77079, ヒューストン, ウィルチェスター・419

(72) 発明者 ロナルド・ジー・グアリー  
アメリカ合衆国テキサス州77043, ヒューストン, ウィックホロー・11611